

Rec'd PCT/PTO 3 JAN 2005

PCT/EP 03 / 07 482



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

10/521650

REC'D 14 AUG 2003

WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405632.7

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE,
LA HAYE, LE

06/03/03

Best Available Copy



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:
Application no.:
Demande n°: 02405632.7

Anmeldetag:
Date of filing:
Date de dépôt: 19/07/02

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
Neue difunktionelle Fotoinitiatoren

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:

/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing:
Etats contractants désignés lors du dépôt:

AT/BG/BE/CH/CY/CZ/DE/DK/EE/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

- 1 -

Neue difunktionelle Fotoinitiatoren

Die Erfindung betrifft neue difunktionelle Fotoinitiatoren sowie deren Verwendung. Die Erfindung betrifft ferner Aminoacrylat-haltige Systeme, die neue sowie bekannte Fotoinitiatoren enthalten.

UV härtende Systeme können in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden, z.B. in Druckfarben, Ueberdrucklacken, zur Herstellung von Druckplatten und Beschichtungen aller Art. Für die effiziente Polymerisation dieser Systeme ist die Verwendung eines Fotoinitiators, aus dem durch die Wechselwirkung mit UV Strahlung reaktive Teilchen wie freie Radikale oder Kationen (Protonen) generiert werden, notwendig. Ein Nachteil der z.Z. in der Praxis häufig eingesetzten Fotoinitiatoren wie DAROCUR 1173 und IRGACURE 184 ist der starke Geruch, der hauptsächlich durch die bei ihrer UV induzierten Spaltung auftretenden Produkte verursacht wird. Es besteht daher ein Bedarf an geruchsamen Fotoinitiatoren, der nur durch wenige kommerziell verfügbare Produkte wie ESACURE KIP 150 (Lamberti) und IRGACURE 2959 (Ciba Spezialitätenchemie) gedeckt wird.

Beide Produkte weisen Nachteile auf, die ihre Anwendung erschweren: ESACURE KIP 150 ist ein bei Raumtemperatur klebriger Feststoff und deswegen in der Handhabung problematisch; IRGACURE 2959 hat eine vergleichsweise geringe Löslichkeit in gängigen Formulierungen.

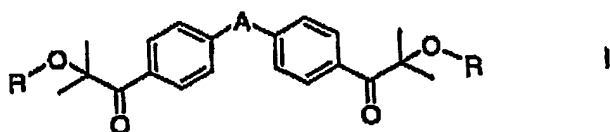
Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Anwendung von Fotoinitiatoren ist die Effektivität, mit der sie die Polymerisation der entsprechenden Formulierungsbestandteile ermöglichen. Dies wirkt sich unmittelbar auf die Härtegeschwindigkeit im Produktionsprozess und den Vernetzungsgrad der polymerisierbaren Formulierungsbestandteile aus.

Die europäische Patentanmeldung EP-A 003 002 beschreibt die Verwendung von speziellen Ketonen als Fotoinitiatoren. Die Ketone haben ein tertiäres alpha C-Atom, welches durch eine Hydroxyl- oder Aminogruppe oder deren Verätherungs- oder Silylierungsprodukt substituiert ist. Beispielhaft wird die Verbindung 4,4'-Bis-(alpha-hydroxy-isobutyryl)-diphenyl-oxyl genannt.

- 2 -

Es wurde nun gefunden, dass in α -Stellung substituierte Ketone der nachstehenden Formel I eine überraschend hohe Effektivität in Aminoacrylat haltigen Zusammensetzungen aufweisen und ferner die oben geforderten Eigenschaften als Fotoinitiatoren besitzen.

Gegenstand der Erfindung sind somit neue Fotoinitiatoren der Formel I



worin

- A -O-, -CH₂-, -CH(CH₃)- oder -C(CH₃)₂- darstellt, und
R Methyl oder Trimethylsilyl darstellt, und worin R zusätzlich Wasserstoff darstellt, wenn A gleichzeitig die Gruppe -C(CH₃)₂- bedeutet.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin A -O-, -CH₂-, oder -CH(CH₃)- darstellt und worin R Methyl darstellt.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch eine Zusammensetzung bestehend aus

- (A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung,
- (B) einem Fotoinitiator der Formel I,
- (C) gegebenenfalls weiteren Bindemitteln oder Additiven,
- (D) gegebenenfalls weiteren Fotoinitiatoren und Coinitiatoren.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich besonders als Fotoinitiatoren in ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die mindestens ein Aminoacrylat enthalten.

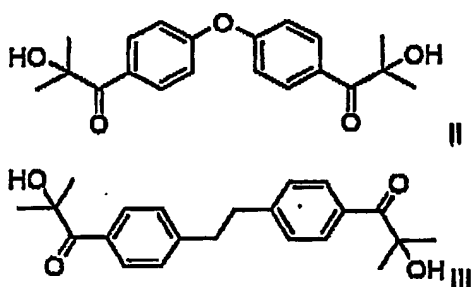
Gegenstand der Erfindung ist somit auch eine Zusammensetzung bestehend aus

- (A) einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die mindestens ein Aminoacrylat enthält,
- (B) einem Fotoinitiator der Formel I
- (C) gegebenenfalls weiteren Bindemitteln oder Additiven,
- (D) gegebenenfalls weiteren Fotoinitiatoren und Coinitiatoren.

- 3 -

Eine ebenso überraschende hohe Reaktivität zeigen Fotoinitiatoren der Formel I in Formulierungen für Druckfarben, worin sonst α -Aminoketone oder Benzophenon-Amin-Gemische Stand der Technik sind. In diesen Formulierungen sind α -Hydroxyketone wie IRGACURE 184 oder DAROCUR 1173 zu wenig reaktiv.

Weiterhin wurde gefunden, dass bekannte Verbindungen der Formeln II und III



In Formulierungen, die aminmodifizierte polyfunktionelle Acrylate enthalten sowie in Formulierungen für Druckfarben ebenfalls eine ausserordentlich hohe Effektivität zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch eine Zusammensetzung bestehend aus

- (A) einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die mindestens ein Aminoacrylat enthält,
- (B) einem Fotoinitiator der Formeln II oder III
- (C) gegebenenfalls weiteren Bindemitteln oder Additiven,
- (D) gegebenenfalls weiteren Fotoinitiatoren und Coinitiatoren.

Geeignete ethylenisch ungesättigten Verbindung (A)

Die ungesättigten Verbindungen (A) können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein.

Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

- 4 -

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether.

Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden.

Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage.

Weiterhin geeignet sind Verbindungen mit einer oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Doppelbindung. Bevorzugt liegen in diesen Verbindungen die radikalisch polymerisierbaren Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloylgruppen vor. (Meth)acryloyl bzw. (Meth)acryl bedeuten hier und im folgenden Acryloyl und/oder Methacryloyl bzw. Acryl und/oder Methacryl. Bevorzugt sind mindestens zwei polymerisierbare Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloylgruppen im Molekül enthalten. Dabei kann es sich z. B. um (meth)acryloylfunktionelle oligomere und/oder polymere Verbindungen von Poly(meth)acrylat handeln. Die zahlenmittlere Molmasse dieser Verbindung kann beispielsweise bei 300 bis 10000, bevorzugt 800 bis 10000 liegen. Die bevorzugt radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen in Form von (Meth)acryloylgruppen enthaltenden Verbindungen können nach üblichen Methoden beispielsweise durch Umsetzung von Poly(meth)acrylaten mit (Meth)acrylsäure erhalten werden. Diese und weitere Herstellungsmethoden sind in der Literatur beschrieben und dem Fachmann bekannt.

Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Funktionelle Polymere:

Als Komponente (A) können auch ungesättigte Acrylate mit reaktiven funktionellen Gruppen eingesetzt werden. Die reaktive funktionelle Gruppe kann z.B. ausgewählt sein aus einer Hydroxyl-, Thiol-, Isocyanat-, Epoxid-, Anhydrid-, Carboxyl-, Amino- oder einer blockierten Aminogruppe. Beispiele für OH-gruppenhaltige ungesättigte Acrylate sind Hydroxyethyl-, Hydroxybutylacrylate oder auch Glycidylacrylate.

Beispiele für geeignete Monomere, die normalerweise benutzt werden, um das backbone (das Grundpolymer) solcher funktionalisierten Acrylat- und Methacrylatpolymere zu bilden, sind beispielsweise Acrylat, Methacrylat, Methylacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat usw.. Zusätzlich werden geeignete Mengen funktioneller Monomere während der Polymerisation copolymerisiert, um so die funktionellen Polymere zu erhalten. Säurefunktionalisierte Acrylat- oder Methacrylat-Polymere werden mit Hilfe von säurefunktionellen Monomeren wie Acrylsäure und Methacrylsäure erhalten. Hydroxyfunktionelle Acrylat- oder Methacrylatpolymere ergeben sich aus hydroxyfunktionellen Monomeren, wie 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3,4-Dihydroxybutylmethacrylat oder aus Acrylaten, die sich von Glycerolderivaten ableiten.

Epoxyfunktionalisierte Acrylat- oder Methacrylat-Polymere werden mit Hilfe von epoxyfunktionellen Monomeren wie Glycidylmethacrylat, 2,3-Epoxybutylmethacrylat, 3,4-Epoxybutylmethacrylat, 2,3-Epoxycyclohexylmethacrylat, 10,11-Epoxyundecylmethacrylat usw. erhalten. Ebenso können z.B. isocyanatfunktionalisierte Polymere aus isocyanatfunktionalisierten Monomeren, wie z.B. meta-Isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat, hergestellt werden. Aminofunktionalisierte Polymere sind z.B. Polyacrylamide. Nitrilgruppenhaltige Polymere sind z.B. Polyacrylnitrile.

Ester

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten mono- oder polyfunktionellen Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit

(Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für geeignete mono- oder polyfunktionelle ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Es können aber auch gesättigte Di- oder Polycarbonsäuren in Mischung mit ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete gesättigte Di- oder Polycarbonsäuren umfassen beispielsweise Tetrachlorphthalsäure, Tetrabromphthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Adipinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Heptandicarbonsäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure usw.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilestern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z. B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythrittriacylat, Dipentaerythrittetraacylat, Dipentaerythritpentaacylat, Dipentaerythrithexaacylat, Tripentaerythritoctaacylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiol diacylat, 1,3-Butandiol dimethacrylat, 1,4-Butandiol diitaconat, Sorbittriacylat, Sorbittetraacylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacylat, Sorbithexaacylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Weiterhin sind folgende Ester geeignet: Dipropylenglycoldiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, 1,6-Hexandiol diacylat, Glycerinethoxylattriacylat, Glycerinpropoxylattriacylat, Trimethylolpropanethoxylattriacylat, Trimethylolpropanpropoxylattriacylat, Pentaerythritethoxylattetraacylat, Pentaerythritpropoxylattriacylat, Pentaerythritpropoxylattetraacylat, Neopentylglycolethoxylatdiacylat, Neopentylglycolpropoxylatdiacylat.

Amide

Als Komponente (A) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zu-

- 8 -

sätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acryl-amid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacryl-amidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Aminoacrylate als besonders geeignete Komponenten (A)

Besonders geeignete Komponenten (A) sind Acrylate, die durch die Umsetzung mit primären oder sekundären Aminen modifiziert wurden, wie z.B. in US 3,844,916 von Gaske, in EP 280,222 von Weiss et al., in US 5,482,649 von Meixner et al. oder in US 5,734,002 von Reich et al. beschrieben wird. Diese aminmodifizierten Acrylate werden auch als Aminoacrylate bezeichnet. Aminoacrylate sind z.B. unter der Bezeichnung EBECRYL 80, EBECRYL 81, EBECRYL 83, EBECRYL 7100 von UCB Chemicals, unter der Bezeichnung Laromer PO 83F, Laromer PO 84F, Laromer PO 94F von BASF, unter der Bezeichnung PHOTOMER 4775 F, PHOTOMER 4967 F von Cognis oder unter der Bezeichnung CN501, CN503, CN550 von Cray Valley erhältlich.

Die fotopolymerisierbaren Verbindungen (A) können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Komponente (C)

Beispiele für als Komponente (C) geeignete spezielle Bindemittel sind:

1. Lacke auf Basis von kalt- oder heiß-vernetzbaaren Alkyd-, Acrylat-, Polyester-, Epoxid- oder Melaminharzen oder Mischungen solcher Harze, gegebenenfalls mit Zusatz eines Härtungskatalysators;

2. Zweikomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
3. Zweikomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von thiolgruppenhaltigen Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
4. Einkomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von blockierten Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten, die während des Einbrennens deblockiert werden; gegebenenfalls ist auch die Zugabe von Melaminharzen möglich;
5. Einkomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von aliphatischen oder aromatischen Urethanen oder Polyurethanen und hydroxylgruppenhaltigen Acrylat-, Polyester- oder Polyetherharzen;
6. Einkomponenten-Polyurethanlacke auf Basis von aliphatischen oder aromatischen Urethanacrylaten oder Polyurethanacrylaten mit freien Amingruppen in der Urethanstruktur und Melaminharzen oder Polyetherharzen, gegebenenfalls mit Zusatz eines Härtingskatalysators;
7. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)ketiminen und aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
8. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)ketiminen und einem ungesättigten Acrylatharz oder einem Polyacetoacetatharz oder einem Methacrylamidoglykolat-methylester;
9. Zweikomponentenlacke auf Basis von carboxyl- oder aminogruppenhaltigen Polyacrylaten und Polyepoxiden;
10. Zweikomponentenlacke auf Basis von anhydridgruppenhaltigen Acrylatharzen und einer Polyhydroxy- oder Polyaminokomponente;
11. Zweikomponentenlacke auf Basis von acrylathaltigen Anhydriden und Polyepoxiden;
12. Zweikomponentenlacke auf Basis von (Poly)oxazolinen und anhydridgruppenhaltigen Acrylatharzen oder ungesättigten Acrylatharzen oder aliphatischen oder aromatischen Isocyanaten, Isocyanuraten oder Polyisocyanaten;
13. Zweikomponentenlacke auf Basis von ungesättigten (Poly)Acrylaten und (Poly)malonaten;
14. thermoplastische Polyacrylatlacke auf Basis von thermoplastischen Acrylatharzen oder fremdvernetzenden Acrylatharzen in Kombination mit veretherten Melaminharzen;

- 10 -

15. Lacksysteme, insbesondere Klarlacke, auf Basis von malonatblockierten Isocyanaten mit Melamin-Harzen (z.B. Hexamethoxymethylmelamin) als Vernetzer (sauerkatalysiert);
16. UV-härtbare Systeme auf Basis von oligomeren Urethanacrylaten und/oder Acrylacrylaten gegebenenfalls mit Zusatz von anderen Oligomeren oder Monomeren;
17. Dual-Cure-Systeme, die zuerst thermisch, dann UV-gehärtet werden oder umgekehrt, wobei Bestandteile der Lackzusammensetzung Doppelbindungen enthalten, die durch UV-Licht und Fotoinitiatoren und/oder durch Elektronenstrahlhärtung zur Reaktion gebracht werden können.

Weitere Additive (C)

Die fotopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Fotoinitiator je nach Verwendungszweck gegebenenfalls weitere übliche Zusätze (C) enthalten.

Beispiele hierfür sind:

Antioxidantien, optische Aufheller, Füllstoffe, thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-1-oxyl (4-Hydroxy-TEMPO) und Derivate davon;

Antistatika, Netzmittel oder Verlaufshilfsmittel (flow improver) und Adhäsionsverbesserer; Thermische Trocknungs- bzw. Härtungskatalysatoren wie z. B. organische Metallverbindungen, Amine oder/und Phosphine;

UV-Absorber und Lichtschutzmittel wie beispielsweise solche aus der Gruppe der 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, der 2-Hydroxybenzophenone, Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, Acrylate, sterisch gehinderte Amine, Oxalsäurediamide, 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, Phosphite und Phosphonite.

Beispiele für Antioxidantien, Lichtschutzmittel, UV-Absorber oder optische Aufheller sind:

[®]IRGANOX 1035, 1010, 1076, 1222, [®]TINUVIN P, 234, 320, 326, 327, 328, 329, 213, 292, 144, 622LD (kommerziell erhältlich von Ciba Specialty Chemicals), [®]ANTIGENE P, 3C, FR, GA-80, [®]SUMISORB TM-061 (kommerziell erhältlich von Sumitomo Chemical Industries Co.), [®]SEESORB 102, 103, 501, 202, 712, 704 (kommerziell erhältlich von Sypro Chemical Co., Ltd.), [®]SANOL LS770 (kommerziell erhältlich von Sankyo Co. Ltd.) [®]UVITEX OB, kommerziell erhältlich von Ciba Specialty Chemicals.

- 11 -

Besonders vorteilhaft sind Kombinationszusätze von sterisch gehinderten Piperidin-Derivaten (HALS) und sterisch gehinderten Phenolen, beispielsweise Zusätze von IRGANOX 1035 und TINUVIN 292, beispielsweise im Mengenverhältnis 1:1.

Eine Beschleunigung der Fotopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Fotosensibilisatoren als weitere Additive (C) geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acylicumarinderivate, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Die Formulierungen können auch Farbstoffe und/oder weisse oder farbige Pigmente enthalten. Es können, je nach Anwendungszweck sowohl anorganische als auch organische Pigmente verwendet werden.

Die vorstehend beschriebenen Additive (C) sind in der Technik üblich und werden demnach in der Technik üblichen Mengen eingesetzt.

Den Zusammensetzungen, welche im erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden, können auch Lösungsmittel oder Wasser zugesetzt werden. Geeignete Lösungsmittel sind dem Fachmann bekannte, insbesondere in der Lacktechnologie übliche Lösungsmittel. Strahlungshärtbare wässrige Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren.

weitere Fotoinitiatoren (D)

Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Fotoinitiatoren (D) verwendet werden, z.B. Gemische mit Campherchinon, Benzophenon, Benzophenonderivaten (z.B. 1-[4-(4-Benzoyl-phenylsulfanyl)-phenyl]-2-methyl-2-(toluol-4-sulfonyl)-propan-1-on), Acetophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketonen, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, wie z.B. Oligo-[2-hydroxy-2-methyl-1-[4-(1-methylvinyl)phenyl]-propanon], 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-

- 12 -

propanon, 2-Hydroxy-1-[4-(2-hydroxy-ethoxy)-phenyl]-2-methyl-propan-1-on, Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-propan-1-on, 2-Dimethylamino-2-(4-methyl-benzyl)-1-(4-morpholin-4-yl-phenyl)-butan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(3,4-dimethoxy-phenyl)-butan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholin-4-yl-phenyl)-butan-1-on, 2-Methyl-1-(4-methyl-sulfanyl-phenyl)-2-morpholin-4-yl-propan-1-on, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, wie z.B. Benzildimethylketal, Phenylglyoxalaten und Derivaten davon, z. B. Methylbenzoylformiat, dimeren Phenylglyoxalaten, z.B. Oxo-phenyl-essigsäure, 2-[2-(2-oxo-2-phenyl-acetoxy)-ethoxy]-ethylester, Perestern, z.B. Benzophenon-tetracarbonsäureperestern wie z. B. in EP 126541 beschrieben, Monoacylphosphinoxiden, wie z. B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-diphenyl-phosphinoxid oder Phenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinsäure-ethylester, Bisacylphosphinoxiden, wie z.B. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid, Trisacylphosphinoxiden, Halo-methyltriazinen, z.B. 2-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5] triazin, 2-(4-Methoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-(3,4-Dimethoxy-phenyl)-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, 2-Methyl-4,6-bis-trichloromethyl-[1,3,5]triazin, Hexaaryl-bisimidazol / Coinitiator Systeme, z.B. ortho-Chlorohexaphenyl-bisimidazol zusammen mit 2-Mercaptobenzthiazol, Ferroceniumverbindungen oder Titanocenen, wie beispielsweise Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolo-phenyl)-titan, Borat-Fotoinitiatoren oder O-Acyloxim-Fotoinitiatoren, wie z.B. in GB 2339571 beschrieben.

Es ist auch möglich kationische Fotoinitiatoren zuzugeben wie z.B. Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide sind in US 4950581, Spalte 19, Zeilen 17-25 beschrieben), aromatische Sulfonium-, Phosphonium- oder Iodonium-Salze wie sie z.B. in US 4950581, Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 beschrieben sind, verwendet.

Ein Beispiel für ein Iodonium-Salz ist (4-Isobutyl-phenyl)-4-methylphenyl-iodonium-hexafluorophosphat.

Es können auch Maleimid-Derivate vorhanden sein wie z.B. in US6153662 oder US6150431 von First Chemicals beschrieben. Beispielfhaft seien angeführt N-(2-Trifluormethylphenyl)-maleimid und N-(2-tert-Butylphenyl)maleimid.

Die fotopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Fotoinitiator zweckmässig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Die angegebene Menge Fotoinitiator bezieht sich auf die Summe aller zugegebenen Fotoinitiatoren, wenn Mischungen derselben verwendet werden, also sowohl auf den Fotoinitiator (B) als auch auf die Fotoinitiatoren (B) + (D).

Verwendung

Die erfindungsgemässen ftohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich für verschiedene Zwecke, beispielsweise für Ueberdrucklacke, für Druckfarben insbesondere Flexodruckfarben, für Klarlacke, Weisslacke oder bunt-pigmentierter Lacke, z.B. für Holz oder Metall; für Pulverlacke, als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Glasfasern, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie für Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO_2 , auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

Beispiele für Metallbeschichtungen sind Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, als Decklack für Anwendungen in der Automobilindustrie.

Beispiele für die Ftohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten oder Buchumschlägen.

Die fotopolymerisierbaren Zusammensetzungen können weiterhin verwendet werden, als tageslichthärtbarer Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Aetz- oder Permanentresists, sowohl flüssig als auch Trockenfilme, als fotostrukturierbare Dielektrika, und als Lötstoppmasken für elektronische Schaltungen, als Resists zur Herstellung von Farbfiltern (Color Filter) für jeden Bildschirmtyp oder zum Erzeugen von Strukturen im Herstellungsprozess von Plasma-Anzeigen und Elektrolumineszenz Anzeigen, für die Herstellung von optischen Schaltern, optischen Gittern (Interferenzgittern), zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen)

oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z.B. im US 4575330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z.B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und/oder andere Fasern und andere Hilfsstoffe, enthalten können), von Feinschichten (gel coats) und dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Ueberzüge für optische Fasern. Die Zusammensetzungen eignen sich weiterhin zur Herstellung von optischen Linsen, z.B. Kontaktlinsen oder Fresnel Linsen, sowie zur Herstellung von medizinischen Geräten, Hilfsmitteln oder Implantaten. Die Zusammensetzungen können auch zur Herstellung von Gelen mit thermotropen Eigenschaften verwendet werden, wie sie z.B. in der DE 19700064 und EP 678534 beschrieben sind.

Ein bevorzugtes Anwendungsgebiet sind Ueberdrucklacke. Diese bestehen typischerweise aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie oligomeren und/oder monomeren Acrylaten und Aminoacrylaten. Geeignete Verbindungen sind unter „Verbindung (A)“ aufgelistet. Besonders effektiv sind die erfindungsgemässen Verbindungen und Gemische in Ueberdrucklacken von geringer Schichtdicke (5-10 μm).

Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet sind UV-härtbare Flexodruckfarben. Diese bestehen ebenfalls aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen (A) und enthalten ferner UV Flexo-Harz-Binder sowie weitere Additive wie beispielsweise Verlaufsmittel und Farbpigmente.

Ein weiteres bevorzugtes Anwendungsgebiet sind Pulverlacke. Die Pulverlacke können auf festen Harzen und Monomeren enthaltend reaktive Doppelbindungen basieren (Verbindungen (A)), wie z.B. Maleaten, Vinylethern, Acrylaten, Acrylamiden und Mischungen davon. Die Pulverlacke können auch Bindemittel enthalten, wie sie z. B. in der DE 4228514 und der EP 636669 beschrieben sind. Die UV-härtbaren Pulverlacke können auch weisse oder farbige Pigmente enthalten.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den

Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ketone, Ether und Ester, wie Methyläthylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Formulierung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat. Beispiele für Arten der Applikation sind z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol.A18, pp. 491-500 zu entnehmen.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Trockenschichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von ca 0,1 μm bis mehr als 100 μm .

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm bis in den IR-Bereich. Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilbermitteldruck-, Quecksilberhochdruck- und Quecksilberniederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, z.B. Hochenergieblitzlampen, fotografische Flutlichtlampen, lichtemittierende Dioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen Lampe und zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. Lampenstärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden.

- 16 -

Wie bereits erwähnt kann im erfindungsgemässen Verfahren die Härtung lediglich durch Bestrahlen mit elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Je nach Zusammensetzung der zu härtenden Formulierung ist jedoch eine thermische Härtung vor, während oder nach der Bestrahlung zweckmässig.

Die thermische Härtung erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden. Im allgemeinen wird die Härtung in einem Ofen, z.B. Umluftofen, auf einer Heizplatte oder durch Bestrahlen mit IR-Lampen durchgeführt. Eine Härtung ohne Hilfsmittel bei Raumtemperatur ist ebenfalls möglich, je nach dem verwendeten Bindemittelsystem. Die Härtungstemperaturen liegen in der Regel zwischen Raumtemperatur und 150°C, z. B. 25-150°C oder 50-150°C. Bei Pulverlacken oder "Coil Coat" Lacken können die Härtungstemperaturen auch höher liegen, z. B. bis zu 350°C.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten beständigen Oberfläche, worin eine Zusammensetzung bestehend aus mindestens einem Aminoacrylat und einem Fotoinitiator der Formel I, II oder III auf einen Träger aufgebracht wird; und die Härtung der Formulierung entweder nur durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge 200nm bis in den IR-bereich erfolgt, oder durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung und vorheriger, gleichzeitiger und/oder anschliessender Einwirkung von Wärme durchgeführt wird.

Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung bzw. ein Verfahren zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Ueberdrucklacken, Formulierungen für Druckfarben, Pulverlacken, Feinschichten (Gel Coats), Verbundmassen oder Glasfaserkabelbeschichtungen.

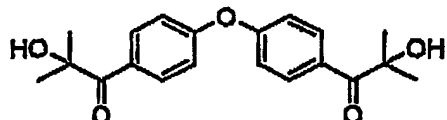
Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist.

- 17 -

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher:

Beispiel 1

Herstellung von 2-Hydroxy-1-(4-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenoxy]-phenyl)-2-methyl-propan-1-on



1) Friedel-Crafts-Reaktion

221,3 g (1,3 Mol) Diphenylether, 318,6 g (2,99 Mol) Isobuttersäurechlorid und 300 ml Chlorbenzol werden zusammengegeben und mit einem Eisbad auf 5 - 0°C gekühlt. Dann werden innerhalb ca. vier Stunden bei 5 - 0°C Innentemperatur 416,0 g (3,12 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Es entwickelt sich HCl-Gas. Dann wird während ca. 2 Stunden bei 0 - 5°C Innentemperatur nachgerührt. Es hat sich am Ende alles Aluminiumchlorid aufgelöst. Dann wird das dunkelrote Reaktionsgemisch auf Eis und Wasser gegossen und ausgerührt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann am Vakuumrotationsverdampfer bei ca. 60°C und ca. 25 mbar eingengt. Es resultieren 436 g einer gelblichen Flüssigkeit, die über Nacht kristallisiert. Das Rohprodukt Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]ether schmilzt bei ca. 40-41°C. Es enthält noch Chlorbenzol. Es wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

2) Enolchlorierung

218 g (0,65 Mol tq) des Rohproduktes Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]ether aus der Friedel-Crafts-Reaktion werden in 300 ml Eisessig gelöst und mit einem Ölbad auf 55 - 60°C erwärmt. Dann werden bei 55 - 60°C unter gutem Rühren durch eine Glasfritte 92,2 g (1,3 Mol) Chlorgas eingeleitet, am Anfang schneller und am Ende nur noch langsam. Die Dauer der Einleitung beträgt ca. 6 Stunden. Die gelbliche Flüssigkeit wird am Vakuumrotationsverdampfer eingengt. Es resultieren 249,5 g gelbliches Öl, das über Nacht kristallisiert. Das Rohprodukt Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]ether schmilzt bei ca. 90-92°C. Es enthält noch Eisessig. Es wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

- 18 -

3) Hydrolyse

208,0 g (1,56 Mol) NaOH conc. à 30% und 208 ml Wasser deion. und 205,7 g Methanol werden zusammengegeben. Die Temperatur steigt auf ca. 36°C. Mit einem Ölbad wird nun auf 50°C erwärmt. Dann werden unter gutem Rühren in ca. einer Stunde 249,5 g (0,65 Mol) des Rohproduktes Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]ether aus der Chlorierungsreaktion, warm gelöst mit 230 ml Toluol und mit 102,8 g Methanol, zugetropft. Die Innentemperatur steigt langsam auf 55-60°C. Das alkalische Gemisch (ca. pH 12) wird ca. zwei bis drei Stunden bei 55-60°C nachgerührt. Der Umsatz wird mit einer GC-Probe und mit einer ¹H-NMR-Probe überprüft. Dann wird das Gemisch auf 50°C gekühlt und tropfenweise mit ca. 68 g Salzsäure à 16% auf ca. pH 1-2 gestellt. Die Farbe der Emulsion ändert sich von kräftig-gelb nach gelb. Das Gemisch wird während ca. 30-60 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch mit wenig verdünnter Natronlauge neutral gestellt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen bei ca. 50°C getrennt. Die organische Phase wird mit 200 ml Wasser versetzt, verrührt und erneut abgetrennt. Die warme organische Phase wird am Rotationsverdampfer teilweise (ca. 100 ml) eingengt, um restliches Methanol und Wasser zu entfernen. Dann wird sie mit 660 ml warmem Toluol verdünnt. Die Lösung wird bei 45°C angeimpft und später nach der Kristallisation gekühlt. Die dicke Suspension wird filtriert und mit Toluol gewaschen. Die weissen Kristalle, Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]ether, werden im Vakuum getrocknet. Es resultieren 190,5 g weisse Kristalle, die bei 97,2 – 97,6°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Produkt 1,2-Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]ether isomerenrein.

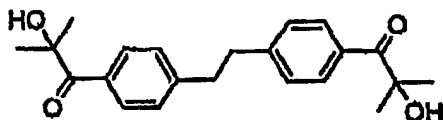
Elementaranalyse: C₂₀H₂₂O₅

	% C		% H
berechnet:	70,16	berechnet:	6,48
gefunden:	69,95	gefunden:	6,47

- 19 -

Beispiel 2

Herstellung von 2-Hydroxy-1-(4-{2-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-ethyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on

**1) Friedel-Crafts-Reaktion**

18,2 g (0,1 Mol) Bibenzyl, 24,5 g (0,23 Mol) Isobuttersäurechlorid und 150 g 1,2-Dichlorbenzol werden zusammengegeben und mit einem Eisbad auf 5 - 0°C gekühlt. Dann werden innerhalb ca. vier Stunden bei 5 - 0°C Innentemperatur 32,0 g (0,24 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Es entwickelt sich HCl-Gas. Dann wird und während ca. 16 Stunden bei 0 - 5°C Innentemperatur nachgerührt. Es hat sich am Ende alles Aluminiumchlorid aufgelöst. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Eis und Wasser gegossen und ausgerührt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Es resultieren 213,2 g einer gelblichen Flüssigkeit. Das Produkt, ein Isomerengemisch mit der Hauptkomponente 1,2-Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-ethan, wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt. Im GC und ¹H-NMR-Spektrum findet man ohne das Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol 89% p,p-Isomeres, 10% m,p-Isomeres und 1% m,m-Isomeres.

2) Enolchlorierung

213,2 g (0,1 Mol tq) Lösung von 1,2-Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-ethan aus der Friedel-Crafts-Reaktion werden mit einem Ölbad auf 55 - 60°C erwärmt. Dann werden bei 55 - 60°C unter gutem Rühren durch eine Glasfritte 14,2 g (0,2 Mol) Chlorgas eingeleitet, am Anfang schneller und am Ende nur noch langsam. Die Dauer der Einleitung beträgt ca. 8 Stunden. Es resultieren 217,8 g einer farblosen Flüssigkeit. Das Produkt, eine Lösung von 1,2-Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-ethan in 1,2-Dichlorbenzol, wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

- 20 -

3) Epoxietherherstellung

19,8 g (0,11 Mol) Natriummethylatlösung à 30% in Methanol werden vorgelegt und auf 10°C gekühlt. Dann wird in ca. einer Stunde 108,9 g (0,05 Mol tq) 1,2-Dichlor-benzol-Lösung von 1,2-Bis-[4-(2-chlor-2-methyl-propionyl)-phenyl]-ethan aus der Chlorierungsreaktion, zusätzlich verdünnt mit 55 ml Methanol, zugetropft. Dann wird die Suspension über Nacht ausgerührt und filtriert. Das Filtrat wird am Vakuum-rotationsverdampfer eingengt. Es resultieren 110,5 g gelbliche Lösung von 1,2-Bis-[4-(2-methoxy-3,3-dimethyloxiranyl)-phenyl]-ethan in 1,2-Dichlorbenzol. Sie wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

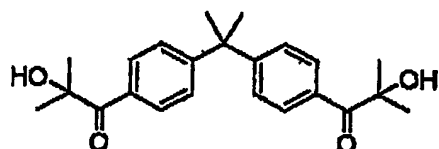
4) Hydrolyse

110,5 g (0,05 Mol tq) 1,2-Dichlorbenzol-Lösung von 1,2-Bis-[4-(2-methoxy-3,3-dimethyloxiranyl)-phenyl]-ethan aus der vorherigen Reaktion wird mit 60 ml Dioxan und 15 ml Wasser versetzt und auf 40°C erwärmt. Dann wird die Lösung tropfenweise mit ca. 1,3 g Salzsäure à 16% auf ca. pH 2 gestellt und drei Stunden nachgerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird am Vakuumrotationsverdampfer eingengt und am Hochvakuum nachgetrocknet. Das erhaltene gelbe Öl kristallisiert langsam aus. Die Kristalle werden zweimal in wenig Essigester umkristallisiert. Es resultieren 5,0 g weisse Kristalle, die bei 98,3 – 99,3°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Produkt 1,2-Bis-[4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)-phenyl]-ethan isomerenrein. Aus den Mutterlaugen lassen sich weitere 4,4 g weisse Kristalle gewinnen.

Elementaranalyse: C₂₂H₂₆O₄

	% C		% H
berechnet:	74,55	berechnet:	7,39
gefunden:	74,38	gefunden:	7,44

- 21 -

Beispiel 3**Herstellung von 2-Hydroxy-1-(4-{1-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-1-methyl-ethyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on****1) Friedel-Crafts-Reaktion**

25,0 g (0,127 Mol) 2,2-Diphenyl-propan, 31,2 g (0,293 Mol) Isobuttersäurechlorid und 150 ml 1,2-Dichlorbenzol werden zusammengegeben und mit einem Eisbad auf 5 - 0°C gekühlt. Dann werden innerhalb ca. vier Stunden bei 5 - 0°C Innentemperatur 40,8 g (0,306 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugegeben. Es entwickelt sich HCl-Gas. Dann wird während ca. 20 Stunden bei 0 - 5°C Innentemperatur nachgerührt. Es hat sich am Ende alles Aluminiumchlorid aufgelöst. Nun wird das dunkelbraune Reaktionsgemisch auf Eis und Wasser gegossen und ausgerührt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann am Vakuumrotationsverdampfer bei ca. 60°C und ca. 25 mbar eingeeengt. Es resultieren 58,3 g eines dunkelroten Oels. Das Produkt, ein Isomerengemisch mit der Hauptkomponente 2,2-Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-propan, wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt. Im GC und ¹H-NMR-Spektrum findet man ohne das Lösungsmittel 1,2-Dichlorbenzol 89% p,p-Isomeres, 10% m,p-Isomeres und 1% m,m-Isomeres.

2) Enolbromierung

54,9 g (0,12 Mol tq) Lösung von 2,2-Bis-[4-(2-methyl-propionyl)-phenyl]-propan aus der Friedel-Crafts-Reaktion werden mit 150 ml Chlorbenzol verdünnt und mit 0,1 g Chlorsulfonsäure versetzt. Dann werden 38,4 g (0,12 Mol) Brom, verdünnt mit 30 ml Chlorbenzol, langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wird über Nacht nachgerührt und dann am Vakuumrotationsverdampfer bei ca. 60°C und ca. 25 mbar eingeeengt. Es resultieren 87,5 g eines dunkelroten Oels. Das Produkt, eine Lösung eines Isomerengemisch in 1,2-Dichlorbenzol mit der Hauptkomponente 2,2-Bis-[4-(2-brom-2-methyl-propionyl)-phenyl]-propan, wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt.

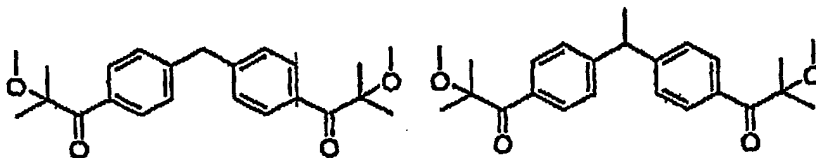
- 22 -

3) Hydrolyse

36,8 g (0,276 Mol) NaOH conc. à 30% und 40 g Wasser deion. und 40 g Methanol werden zusammengegeben. Mit einem Ölbad wird nun auf 55 °C erwärmt. Dann werden unter gutem Rühren in ca. einer Stunde 83,9 g (0,115 Mol tq) des Rohproduktes 2,2-Bis-[4-(2-brom-2-methyl-propionyl)-phenyl]-propan aus der Bromierungsreaktion, verdünnt mit 60 g Toluol und mit 20 g Methanol, zugetropft. Das alkalische Gemisch (ca. pH 12) wird ca. eine Stunden bei 55-60°C nachgerührt. Der Umsatz wird mit einer ¹H-NMR-Probe überprüft. Dann wird das Gemisch auf 30°C gekühlt und tropfenweise mit ca. 13,3 g Salzsäure à 16% auf ca. pH 1-2 gestellt. Das Gemisch wird während ca. 45 Minuten nachgerührt. Nach beendeter Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch mit wenig verdünnter Natronlauge neutral gestellt. Im Scheidetrichter werden die beiden Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit 200 ml Wasser extrahiert und dann am Vakuumrotationsverdampfer eingengt. Es resultieren 55 g eines dunklen Oels. Dieses Öl wird mit wenig Ethylacetat verdünnt und mittels Flashchromatographie gereinigt über Kieselgel 60 (0,040 – 0,063 mm) von Merck. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexan-gemisch 1:4 eingesetzt. Als Hauptfraktion werden 33,0 g gelbe Kristalle isoliert. Die chromatographierten Kristalle werden in 32 g Toluol umkristallisiert. Es resultieren 23,6 g schwach gelbliche Kristalle, die bei 95,9-97,3°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Produkt 2,2-Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-propan isomerenrein.

Beispiel 4

Herstellung von einem Gemisch aus 2-Methoxy-1-(4-{1-[4-(2-methoxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-ethyl}-phenyl)-2-methyl-propan-1-on und 2-Methoxy-1-(4-[4-(2-methoxy-2-methyl-propionyl)-benzyl]-phenyl)-2-methyl-propan-1-on



97,5 g (0,272 Mol) Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan (Isomeren-gemisch mit Kristallwasser) werden in 150 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Zu dieser Lösung werden 154,5 g (1,088 Mol) Methyliodid zugegeben. Diese Lösung wird rasch zu 850 ml Dimethylsulfoxid zugetropft. Gleichzeitig werden 72,6 g (0,544 Mol) NaOH conc. à 30%

- 23 -

zugetropft. Die Temperatur wird bei 16-20°C gehalten. Die Lösung wird blau und hat einen pH von 7-8. Zu dieser Lösung werden weitere 72,6 g (0,544 Mol) NaOH conc. à 30% zugetropft. Am Ende ist der pH bei ca 10. Die entstandene Suspension wird auf Eis und Diethylether gegossen, mit 200 ml Toluol verdünnt und verrührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 100 ml Toluol extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Es resultieren 97,2 g Oel, gemäss ¹H-NMR-Spektrum und DC ein Gemisch. Es wird über eine Kieselgelsäule gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexangemisch 1:4 eingesetzt. Die erhaltenen Fraktionen werden mit ¹H-NMR-Spektrum und DC untersucht. Die Hauptfraktion beginnt zu kristallisieren. Die Kristalle werden aus Hexan umkristallisiert. Es resultieren 17,5 g weisse Kristalle, die bei 56,2-58,4°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Produkt 1,1-Bis-[4-(2-methoxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-ethan isomerenrein zu erkennen. Die nächste Fraktion ist ein Gemisch und kristallisiert beim animpfen. Die Kristalle werden aus Hexan umkristallisiert. Es resultieren 9,9 g weisse Kristalle, die bei 56,1-57,5°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist wieder das Produkt 1,1-Bis-[4-(2-methoxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-ethan zu erkennen. Die eingeeengten Mutterlaugen, 13,7 g gelbliches Oel, erweisen sich im DC und ¹H-NMR-Spektrum als ein Gemisch von Bis-[4-(2-methoxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan und 1,1-Bis-[4-(2-methoxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-ethan im Verhältnis von ca 60% zu 40%.

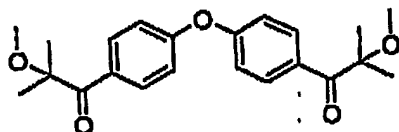
Elementaranalyse: C₂₄H₃₀O₄

	% C		% H
berechnet:	75,36	berechnet:	7,91
gefunden:	75,09	gefunden:	7,98

- 24 -

Beispiel 5

Herstellung von 2-Methoxy-1-[4-[4-(2-methoxy-2-methyl-propionyl)-phenoxy]-phenyl]-2-methyl-propan-1-on



89,0 g (0,26 Mol) Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]ether werden in 300 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Zu dieser Lösung werden 147,6 g (1,04 Mol) Methyljodid zugegeben. Diese Lösung wird rasch zu 750 ml Dimethylsulfoxid zugetropft. Gleichzeitig werden 69,3 g (0,52 Mol) NaOH conc. à 30% zugetropft. Die Temperatur wird bei 16-20°C gehalten. Die Lösung wird gelb und hat einen pH von 7-8. Zu dieser Lösung werden weitere 69,3 g (0,52 Mol) NaOH conc. à 30% zugetropft. Am Ende ist der pH bei ca 11. Die entstandene Suspension wird auf Eis und Diethylether gegossen, mit 200 ml Toluol verdünnt und verrührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 100 ml Toluol extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und dann am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Es resultieren 96 g oranges Öl, gemäss DC ein Gemisch. Es wird über eine Kieselgelsäule gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexangemisch 1:4 eingesetzt. Die erhaltenen Fraktionen werden mit ¹H-NMR-Spektrum und DC untersucht. Es resultieren 61,3 g gelbliches Öl als Hauptfraktion. Es beginnt in der Kälte langsam zu kristallisieren. Die Kristalle werden zweimal in wenig Hexan umkristallisiert. Es resultieren 43,9 g weisse Kristalle, die bei 54-56°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Produkt Bis-[4-(2-methoxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]ether zu erkennen.

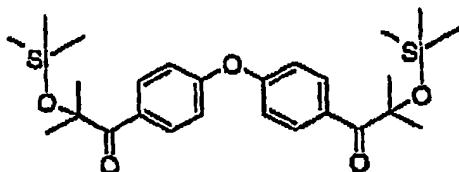
Elementaranalyse: C₂₂H₂₆O₅

	% C		% H
berechnet:	71,33	berechnet:	7,07
gefunden:	71,37	gefunden:	7,13

- 25 -

Beispiel 6

Herstellung von 2-Methyl-1-(4-[4-(2-methyl-2-trimethylsilyloxy-propionyl)-phenoxy]-phenyl)-2-trimethylsilyloxy-propan-1-on



17,12 g (0,050 Mol) Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]ether werden in 300 ml Methylenchlorid gelöst. Dann werden eine Spatelspitze 4-Dimethylamino-pyridin und 6,46 g (0,040 Mol) Hexamethyldisilazan von Fluka zugegeben. Nun werden bei Raumtemperatur 4,35 g (0,040 Mol) Chlortrimethylsilan von Fluka in 15 Minuten zugetropft. Die Suspension wird 2 Stunden nachgerührt und filtriert. Das Filtrat wird am Vakuumrotationsverdampfer eingeengt. Das Öl wird über eine Kieselgelsäule mittels Flash-Chromatographie gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexangemisch 1:9 eingesetzt. Es resultieren 23,3 g Öl. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist das Produkt Bis-[4-(2-trimethylsilyloxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]ether zu erkennen.

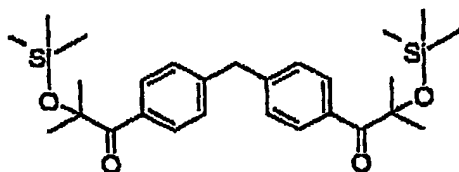
Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{Si}_2$

	% C		% H
berechnet:	64,16	berechnet:	7,87
gefunden:	64,27	gefunden:	7,81

- 26 -

Beispiel 7

Herstellung von 2-Methyl-1-{4-[4-(2-methyl-2-trimethylsilyloxy-propionyl)-benzyl]-phenyl}-2-trimethylsilyloxy-propan-1-on



17,92 g (0,050 Mol) Bis-[4-(2-hydroxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan werden in 300 ml Methylenchlorid gelöst. Dann werden eine Spatelspitze 4-Dimethylamino-pyridin und 12,92 g (0,080 Mol) Hexamethyldisilazan von Fluka zugegeben. Nun werden bei Raumtemperatur 8,70 g (0,080 Mol) Chlortrimethylsilan von Fluka in 15 Minuten zugetropft. Die Suspension wird 2 Stunden nachgerührt und filtriert. Das Filtrat wird am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Es bleiben 25,4 g Öl zurück. Das Öl wird über eine Kieselgelsäule mittels Flash-Chromatographie gereinigt. Als Laufmittel wird ein Gemisch von Ethylacetat : Hexangemisch 1;9 eingesetzt. Es resultieren 18,0 g weisse Kristalle, die bei 52-54°C schmelzen. Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Produkt Bis-[4-(2-trimethylsilyloxy-2-methyl-propionyl)-phenyl]-methan zu erkennen.

Elementaranalyse: C₂₇H₄₀O₄Si₂

	% C		% H
berechnet:	66,90	berechnet:	8,32
gefunden:	66,93	gefunden:	8,49

- 27 -

Anwendungsbeispiele:**Beispiel A1 : Ueberdrucklack-Formulierung mit Aminoacrylat**

Komponente	Gew%
Ebecryl 605 (Bisphenol A Epoxyacrylat, verdünnt mit 25% TPGDA (UCB))	30.0
Ebecryl 7100 (Aminoacrylat (UCB))	10.0
Ebecryl 40 (Pentaerythritethoxylattetraacrylat(UCB))	5.0
OTA 480 (Glycerinpropoxylattriacrylat (UCB))	30.0
TPGDA (Tripropylenglycoldiacrylat)	24.0
Ebecryl 1360 (Siliconacrylat)	0.5
Dow Corning 57 (Siliconadditiv, Verlaufshilfsmittel)	0.5
Σ	100.0

Es wurden jeweils 0,6 g Fotoinitiator auf 10 g Formulierung eingewogen.

UV Belichtungsgerät (IST):

2 Mitteldruck-Quecksilberlampen mit je 120 W/cm und Kaltlichtspiegel.

Transportband mit variierbarer Geschwindigkeit.

Härtungsgeschwindigkeit:

Bestimmung der Wischfestigkeit der gehärteten Klarlacke,

Angabe in m/min Transportbandgeschwindigkeit der UV-Belichtungsanlage;

Auftragsschichtdicke 6 μm (Erichson-Rakelgerät) auf Karton.

Glanz:

Messen des Glanzes 2h nach der Härtung bei einer Transportbandgeschwindigkeit der UV-Belichtungsanlage von 10 m/min;

Auftragsschichtdicke 100 μm (Handrakel) auf weissbeschichtete Spanplatten.

Der Messwinkel bei der Glanzmessung beträgt 20°.

- 28 -

Geruchsbewertung:

Härtung der Klarlacke bei zuvor bestimmter Härtungsgeschwindigkeit bei einer Bandgeschwindigkeit von 30m/min.

Auftragsschichtdicke 6 µm auf Aluminiumfolie.

Bewertung: 0 = geruchlos, 1 = sehr schwach, 2 = schwach, 3 = deutlich, 4 = stark, 5 = sehr stark. Eigengeruch des Substrats: 1.

Bewertung der Lösungsmittelresistenz:

Auftragsschichtdicke 6 µm auf Karton,

Härtung bei einer Transportbandgeschwindigkeit der UV-Belichtungsanlage von 30 m/min.

Die Proben werden mit einem mit Aceton getränktem Filzstückchen abgerieben (50 „Double rubs“).

Bewertung: 0 = keine Beschädigung, 1 = sehr schwach, 2 = schwach, 3 = deutlich, 4 = stark, 5 = sehr stark.

Tabelle 1: Ueberdrucklack-Formulierung mit Aminoacrylat.

Fotoinitiator Beispiel	Härtungsge- schwindigkeit [m/min]	Glanz [%]	Geruchs- bewertung	Bewertung der Lösungsmittel- resistenz
Beispiel 1	140	87	3	0-1
Beispiel 2	120	85	2	1
Beispiel 3	90	87	2	1
Beispiel 4	100	86	2	0-1
Beispiel 5	120	87	2	1
Darocur 1173	70	85	3	1-2
Irgacure 184	50	86	3	2

Tab. 1 zeigt die gute Härtungsgeschwindigkeit der erfindungsgemässen Fotoinitiatoren.

Darocur 1173: 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (Ciba)

Irgacure 184: (1-Hydroxy-cyclohexyl)-phenyl-keton (Ciba)

- 29 -

Beispiel A2**Ueberdrucklack-Formüllerung ohne Aminoacrylat**

Komponente	Gew%
Ebecryl 605	35.0
Ebecryl 40	10.0
OTA 480	30.0
TPGDA	24.0
Ebecryl 1360	0.5
Dow Corning 57	0.5
Σ	100,0

Tabelle 2

Fotoinitiator Beispiel	Härtungsge- schwindigkeit [m/min]	Glanz [%]	Geruchs- bewertung	Bewertung der Lösungsmittel- resistenz
Beispiel 1	70	87	3	0-1
Beispiel 2	60	85	2	0-1
Beispiel 3	40	87	3	0-1
Beispiel 4	60	86	2	0-1
Beispiel 5	60	87	2	0
Darocur 1173	30	85	3	1-2
Irgacure 184	20	86	3	2

- 30 -

Beispiel A3**Formullierung blaue Flexo-Druckfarbe**

Komponente	Gew%
IRR 440 (oligomeres Acrylat als Basisharz für Flexodruckfarbe (UCB))	26.9
OTA 480 (ein Glycerinpropoxylatriacrylat (UCB))	19.0
Ebecryl 645 (Modifiziertes Bisphenol A Epoxyacrylat, verdünnt mit 25% TPGDA (UCB))	18.0
1,6-Hexandiolacrylat	13.0
Ebecryl 220 (hexafunktionelles aromatisches Urethanacrylat (UCB))	10.0
Ebecryl 168 (saures Methacrylat, Adhäsionsmittel)	1.3
Dow Corning 57 (Siliconadditiv, Verlaufsmittel)	0.7
Irgalite Blue GLO (Cu-Phthalocyanin (β) (Ciba))	11.1
Σ	100.0

UV Belichtungsgerät (IST):

1 Mitteldruck-Quecksilberlampe mit 120 W/cm,

Transportband mit variierbarer Geschwindigkeit

Substrat: weisse PE-Folie (75 μ m)Applikation: Prüfbau, 1.38 g/m², entspricht einer optischen Dichte von 1.45

Getestete Eigenschaften:

Durchhärtung (TC), Oberflächenhärtung (SF), Nageltest (Nail), Haftung (Tape-Test (AD)),

Löslichkeit (SO).

Tabelle 3

Fotoinitiator	Conc. %	...m/min Hg 1x120 W/cm (IST)					Bemerkung
		TC	Nail	AD	SF	SO	
Irgacure 369	5.0	40	+/-	+	80	+	
	7.0	140	+/-	+	200	+	
Irgacure 907+ Speedcure ITX	5.0						
	0.5	50	+/-	+	70	+	
Irgacure 907+ Speedcure ITX	7.0						
	0.5	100	+/-	+	140	+	
Irgacure 1300	5.0	20-	-	+	20-	+	
	7.0	50	-	+	70	+	
Beispiel 1	5.0	100	+/-	+	100	+	
	7.0	190	+/-	+	180	+	
Beispiel 5	5.0	40	+/-	+	60	+	
	7.0	120	+/-	+	130	+	
Beispiel 2	5.0	80	+/-	+	100	+	
	7.0	110	+/-	+	100	+/-	+ at 45° / - at 25°C
Beispiel 4	5.0	80	+/-	+	90	+	
	7.0	110	+/-	+	110	+	

Irgacure 369: 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanon-1 (Ciba)

Irgacure 907: 2-Methyl-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on (Ciba)

Irgacure 1300: 30% Irgacure 369 + 70% 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one (IRGACURE 651)

Speedcure ITX: isopropyl thioxanthone (QUANTACURE ITX, Great Lakes Fine Chemicals LTD., Cheshire, England)

- 32 -

Beispiel A4 Formullierung Pulverlack

Komponente	Gew%
Uracross P3125 (ungesättigtes Polyesterharz von DSM)	76,5
Uracross P3307 (Vinylether polyurethanharz von DSM)	20
Worlee add 902 (Fließmittel von Worlée Chemie)	0.5
Resiflow PV5 (Fließmittel von Worlée Chemie)	1.0
Fotoinitiator	2.0
Σ	100.0

Extrudiert bei 70°C (Twin screw Extruder Prism TS 16)

Der Pulverklarlack wird auf weiss-beschichteten Spanplatten und auf Glas aufgetragen.

(Wagner turbo gun); Schichtdicke: 75+/-5µm

Die beschichteten Proben werden unter einer IR-Lampe aufgeschmolzen (2 min, 140°C) und gehärtet.

UV Belichtungsgerät (IST):

Hg und Fe-dotierte Lampen mit je 240 W/cm,

Transportband mit variierbarer Geschwindigkeit, (Härtungsgeschw.: 10, 20 oder 40 m/min)

Testverfahren:

König Pendel Härte nach DIN 53157.

Die Messung erfolgte direkt nach der Härtung (0h) und nach 24h.

Methyl ethyl ketone Blister Test.

Gemessen wird die Zeit bis sich die Beschichtung beginnt abzulösen.

Methyl ethyl ketone Soak Test, gemessen wird der Gewichtsverlust in %.

Vergilbung: Der b*-Werte wird direkt nach der Härtung ermittelt,

- 33 -

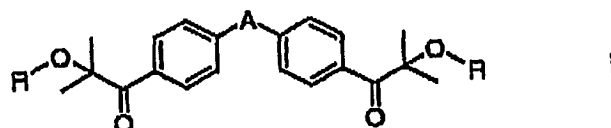
Tabelle 4

Fotoinitiator	Härtungs- geschw, m/min	Pendelhärte (sec)		MEK Blister test (min)		MEK soak test %	b*-Wert
		0h	24h	0h	24h	0h	0h
Irgacure 184	10	132	146	33	35	1.4	1.1
	20	125	137	28	28	0.2	
	40	115	126	15	14	-0.7	
Beispiel 1	10	90	120	20	29	0.9	2.2
	20	88	113	16	17	1	1.8
	40	78	106	08	10	-1.2	0.8

- 34 -

Patentansprüche:

1. Neue Fotoinitiatoren der Formel I



worin

A -O-, -CH₂-, -CH(CH₃)- oder -C(CH₃)₂- darstellt, undR Methyl oder Trimethylsilyl darstellt, und worin R zusätzlich Wasserstoff darstellt, wenn A gleichzeitig die Gruppe -C(CH₃)₂- bedeutet.

2. Fotoinitiatoren nach Anspruch 1, worin A -O-, -CH₂-, oder -CH(CH₃)- darstellt, und worin R Methyl darstellt.

3. Zusammensetzung bestehend aus

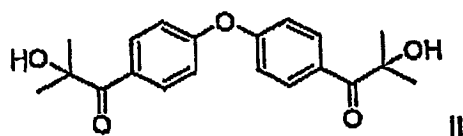
- (A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung,
- (B) einem Fotoinitiator der Formel I gemäss Anspruch 1,
- (C) gegebenenfalls weiteren Bindemitteln oder Additiven,
- (D) gegebenenfalls weiteren Fotoinitiatoren und Coinitiatoren.

4. Zusammensetzung bestehend aus

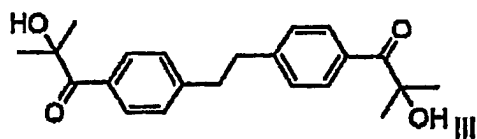
- (A) einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die mindestens ein Aminoacrylat enthält,
- (B) einem Fotoinitiator der Formel I gemäss Anspruch 1,
- (C) gegebenenfalls weiteren Bindemitteln oder Additiven,
- (D) gegebenenfalls weiteren Fotoinitiatoren und Coinitiatoren.

5. Zusammensetzung bestehend aus

- (A) einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die mindestens ein Aminoacrylat enthält,
- (B) einem Fotoinitiator der Formeln II oder III



- 35 -



(C) gegebenenfalls weiteren Bindemitteln oder Additiven,

(D) gegebenenfalls weiteren Fotoinitiatoren und Coinitiatoren.

6. Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten beständigen Oberfläche, worin eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, 4 oder 5 auf einen Träger aufgebracht wird; und die Härtung der Formulierung entweder nur durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge 200nm bis in den IR-bereich erfolgt, oder durch Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung und vorheriger, gleichzeitiger und/oder anschliessender Einwirkung von Wärme durchgeführt wird.

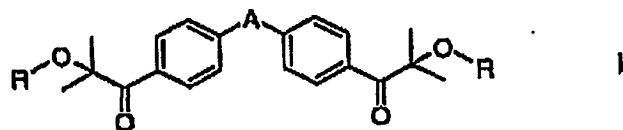
7. Verwendung der Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, 4 oder 5 zur Herstellung von pigmentierten und nichtpigmentierten Lacken, Ueberdrucklacken, Formulierungen für Druckfarben, Pulverlacken, Feinschichten (Gel Coats), Verbundmassen oder Glasfaserkabelbeschichtungen.

8. Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, 4 oder 5 beschichtet ist,

- 36 -

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft neue Fotoinitiatoren der Formel I



worin

A -O-, -CH₂-, -CH(CH₃)-, oder -C(CH₃)₂- darstellt, und

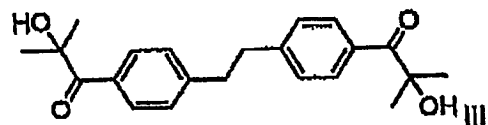
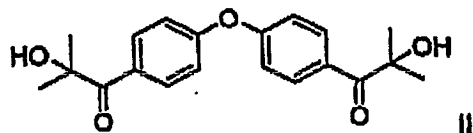
R Methyl oder Trimethylsilyl darstellt, und worin R zusätzlich Wasserstoff darstellt, wenn A gleichzeitig die Gruppe -C(CH₃)₂- bedeutet.

Die Erfindung betrifft ferner Zusammensetzungen bestehend aus

- (A) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung,
- (B) einem Fotoinitiator der Formel I,
- (C) gegebenenfalls weiteren Bindemitteln oder Additiven,
- (D) gegebenenfalls weiteren Fotoinitiatoren und Coinitiatoren; oder

Zusammensetzung bestehend aus

- (A) einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, die mindestens ein Aminoacrylat enthält,
- (B) einem Fotoinitiator der Formeln II oder III



- (C) gegebenenfalls weiteren Bindemitteln oder Additiven,
- (D) gegebenenfalls weiteren Fotoinitiatoren und Coinitiatoren.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.